

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

2552
10/029, 096
110
7902

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年12月28日

出願番号

Application Number:

特願2000-400208

[ST.10/C]:

[JP2000-400208]

出願人

Applicant(s):

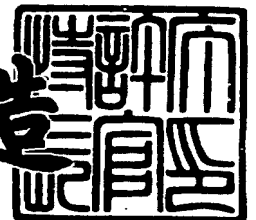
株式会社デンソー

株式会社日本自動車部品総合研究所

2002年 1月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3113894

【書類名】 特許願

【整理番号】 NZ-72590

【提出日】 平成12年12月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01B 1/16

【発明の名称】 積層型誘電素子の製造方法、並びに電極用ペースト材料

【請求項の数】 13

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

 【氏名】 進藤 仁志

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

 【氏名】 安田 悦郎

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

 【氏名】 角谷 篤宏

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

 【氏名】 山本 孝史

【特許出願人】

 【識別番号】 000004260

 【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【特許出願人】

 【識別番号】 000004695

 【氏名又は名称】 株式会社日本自動車部品総合研究所

【代理人】

【識別番号】 100079142

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 祥泰

【選任した代理人】

【識別番号】 100110700

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩倉 民芳

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009276

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004767

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層型誘電素子の製造方法、並びに電極用ペースト材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セラミック層と電極層とを交互に積層して一体焼成してなる積層型誘電素子における上記電極層を構成するための電極用ペースト材料であって、

該電極用ペースト材料は、導電物質の出発原料の主成分としての CuO と、溶剤と、バインダーとを含有すると共に、上記セラミック層を構成する主成分の少なくとも一種よりなる共材を含有してなることを特徴とする電極用ペースト材料。

【請求項 2】 請求項 1 において、上記共材は上記セラミック層と略同一成分であることを特徴とする電極用ペースト材料。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 において、上記 CuO の含有量は 30～82.5 wt % であり、上記共材の含有量は 25 wt % 未満であることを特徴とする電極用ペースト材料。

【請求項 4】 請求項 3 において、上記 CuO の含有量は 40～77.5 wt % であることを特徴とする電極用ペースト材料。

【請求項 5】 請求項 3 又は 4 において、上記共材の含有量は 15 wt % 以下であることを特徴とする電極用ペースト材料。

【請求項 6】 セラミック層と電極層とを交互に積層して一体焼成してなる積層型誘電素子を製造する方法において、

セラミック材料をシート状に成形してなるグリーンシートと、

導電物質の出発原料の主成分としての CuO と、溶剤と、バインダーとを含有すると共に、上記セラミック材料の主成分の少なくとも一種よりなる共材を含有する電極用ペースト材料とを準備し、

複数のグリーンシートの少なくとも一方の面に上記電極用ペースト材料を塗布し、次いで、上記グリーンシートを積層し、その後一体焼成することを特徴とする積層型誘電素子の製造方法。

【請求項 7】 請求項 6 において、上記電極用ペースト材料の塗布は上記グ

リーンシートの両面に行い、上記積層においては、上記電極用ペースト材料同士を当接させることを特徴とする積層型誘電素子の製造方法。

【請求項 8】 請求項 7 において、上記電極用ペースト材料同士の間には、導電性を有する金属箔を介在させることを特徴とする積層型誘電素子の製造方法。

【請求項 9】 請求項 6～8 のいずれか 1 項において、上記共材は上記セラミック層と略同一成分であることを特徴とする積層型誘電素子の製造方法。

【請求項 10】 請求項 6～9 のいずれか 1 項において、上記 CuO の含有量は 30～82.5 wt % であり、上記共材の含有量は 25 wt % 未満であることを特徴とする積層型誘電素子の製造方法。

【請求項 11】 請求項 10 において、上記 CuO の含有量は 40～77.5 wt % であることを特徴とする積層型誘電素子の製造方法。

【請求項 12】 請求項 10 又は 11 において、上記共材の含有量は 15 wt % 以下であることを特徴とする積層型誘電素子の製造方法。

【請求項 13】 請求項 6～12 のいずれか 1 項において、上記セラミック層は、主に Pb (Zr, Ti) O₃ 系のペロブスカイト構造の酸化物である PZT よりなることを特徴とする積層型誘電素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】

本発明は、例えば積層型セラミックコンデンサ、積層型圧電アクチュエータ等の、積層型誘電素子の製造方法、並びにその電極層を形成するための電極用ペースト材料に関する。

【0002】

【従来技術】

従来より、各種の誘電特性を有するセラミック層と電極層とを交互に積層してなる積層型誘電素子が広く利用されている。これらの電極層を構成する電極材料としては、Pt, Pd, Ag, Ni, Cu あるいはこれらの混合物、合金などが存在し知られている。

しかし、これら電極材料の電極作製上の問題点はそれぞれ異なる。例えば、A g は導電率が高く比較的安価であるが、融点が 9 8 0 ℃ と低くまたマイグレーションが生じ易いため信頼性に劣るという欠点がある。

【 0 0 0 3 】

これに対し P d は高価ではあるが融点が高いため、A g - P d 系金属材料とすることによりマイグレーションの抑制、電極材料の高融点化を目的として使用されている（特開平 5 - 3 0 4 0 4 3 号公報中に記載）。

しかし P d 添加によりマイグレーションを抑制するとは言うものの、電極材料とセラミックス材料間の接合は十分ではなく、このための対策として、特開平 5 - 3 0 4 0 4 3 号公報、特開平 8 - 2 5 5 5 0 9 号公報他に開示されているごとく、さまざまな対策が取られている。

【 0 0 0 4 】

また N i については、過焼結（もしくは 1 0 0 0 ℃ を超えた温度での N i の急速な焼結）が要因となりクラック、変形の発生、電極の島状化等が問題となっている。その対策の一例として、特開平 5 - 5 5 0 7 7 号では、N i と N i O を混ぜることがなされ、特開平 6 - 2 9 0 9 8 5 号では希土類の酸化物を添加することがなされている。

【 0 0 0 5 】

上記のうち A g は、A g が持つ融点に起因する問題点を解決しようとするものであり、N i は、N i 特有の過焼結に起因する問題を解決しようとしているが、いずれも高価な材料であり、これらの材料を使用する限りは、多用される積層型誘電素子の低価格化要求に応えることは困難と考えられる。また、A g、N i の技術は C u に容易に転用できるものではない。

【 0 0 0 6 】

一方、低価格の電極材料として有望な卑金属としては C u がある。C u を含有するペースト材料または電極については、C u と C u₂O を適当な割合で混ぜることにより、C u の酸化膨張によるクラック発生を抑制するもの（特開平 5 - 2 8 3 2 7 4 号）他、有機リン化合物と金属（C u）イオンで錯体を形成させて焼成しセラミックの焼結を助けて膜厚を均一にするもの（特開平 5 - 2 4 2 7 2 4

号)がある。また、Cu含有量を40～70wt%にすることにより塗布厚みを薄くし素子の反りやクラック（割れ）の発生を抑制するもの（特開平5-234414号）もある。

【0007】

さらに、平均粒径0.5～2 μ m、粒度分布0.3～4 μ mのCu粉を40～60wt%含有するペースト材料を使用し1～3 μ mの膜厚で焼成することにより、（1）素子・電極間や電極中でのボイド発生の抑制（2）内外部電極の反りに伴う電極切れ発生の抑制（3）セラミック部品自体の変形防止（4）内部電極と外部電極の接触不良防止を図るもの（特開平5-190375号）などがある。このようにCuを使用する電極としては、方法・目的ともに多種多様なものが開示されている。

【0008】

セラミック層の主成分の少なくとも一種またはセラミック層と略同一成分の材料（以下、セラミック層の生地もしくは共材と記す）の添加については、Cu電極又はCu系ペースト材料に関わる例として特開平5-275263号公報に示されたものがある。この例では、指定されている共材は電極用金属粉末と同質の金属で表面を被覆した無機質粉末を添加するという、言わば特殊な加工処理を施したものである。かつ目的も金属の焼結を阻害することにより電極の不連続や抵抗増大防止を狙いとしている。そして、この例では、Cuの焼結がセラミック材料の焼結よりも急速に進むという根本的問題を解決するにあたり、金属の焼結を阻害する事による焼結の遅延を図り、これにより電極の不連続の回避を試みている。

【0009】

また、同じくセラミック層の共材を添加する事例として特開昭64-89311号がある。積層セラミック体用内部電極ペーストに関するもので、積層セラミック体におけるセラミック材料と同一の化合物等の添加が記述されている。しかしこの電極用ペースト材料の構成は、後述する本発明のようなCuOではなく、Cu₂Oからなる。

【0010】

その理由は、焼成又は還元処理工程において、 CuO からなるペースト材料では、 CuO を金属銅に還元する際に大きな体積収縮を生じ焼結体にクラックが発生したりセラミック層と電極層との間に空洞が生じるデラミネーションが発生することを問題としており、その解決策として Cu_2O の代用を記述している。そして、セラミック層の共材は、内部電極層とセラミック層との接着性を向上するために利用されている。すなわち、この例では、電極用ペースト材料中の Cu 酸化物の収縮に関する問題を、 CuO から Cu_2O への代用という手段により解決すると共にセラミック層と電極層との接着性向上のためにセラミック層の共材を利用している。

【 0 0 1 1 】

同じくセラミック層の共材を使用する事例として、積層セラミックコンデンサに関わる特開平 2 - 2 2 8 0 6 号がある。

この積層セラミックコンデンサの事例においても、セラミック層の共材は耐デラミネーション性の付与のためとの記載がある。この例においては、その実施例において、銅ペースト（金属ペースト）が使用されており、 CuO は使用していない。またセラミック層の共材を添加することの有意性は示されていない。

【 0 0 1 2 】

上記公開特許で使用されている銅（金属）ペーストでは、積層型誘電素子の作製が容易でない。

即ち、ペースト材料を塗布して積層品を作製する工程には、（１）脱脂、（２）メタライズ： CuO ペースト材料を使用して作製するとき、電極材料を CuO から Cu に還元する工程、（３）焼成がある。

電極用ペースト材料として銅（金属）ペーストを使用して積層品を作製するには、銅の酸化（膨張を伴う）による剥離を回避するために、還元雰囲気で脱脂する必要が生ずる。脱脂とはバインダー等を分解・除去する工程であり、化学的に表現すると炭素等を酸化反応させる工程である。よって還元雰囲気で脱脂をすると酸素量が少ないために通常の空気中での脱脂よりも長い処理時間を要する。

【 0 0 1 3 】

十分な脱脂がなされていないと、後工程の焼成の還元雰囲気での焼成において

，残存した炭素等が酸素と反応し悪影響を及ぼす。例えば，炭素等は積層品の中心部に残存しやすいため，同一の積層型誘電素子内でも還元焼成時に外周部と中心部とに雰囲気の違いが生じ，電極の酸化に伴う拡散もしくはセラミック層の還元に伴う変位性能低下等が部分的に生ずる。一方，完全に脱脂することは，所要時間が長いため実用性に欠ける。

以上の理由により，電極用ペースト材料には酸化雰囲気でも脱脂可能な酸化銅のペースト材料が有用である。

【 0 0 1 4 】

【解決しようとする課題】

実際，セラミック材料にCuOペースト材料を塗布して積層し，脱脂・メタライズ（電極材料のCuOをCuへ還元）・焼成すると，電極部とセラミック層の間での剥がれは生じないものの，電極部に空洞ができる。また，上記問題を解決するためにCuOペースト材料中のCuO含有量を増加させると，電極部の空洞はなくなり連続な電極層が形成できるが，一方でセラミック層に空洞が生ずる。

【 0 0 1 5 】

本発明はかかる従来の問題点に鑑みてなされたもので，電極層とセラミック層等の剥がれが生じず，また，電極層及びセラミック層に空洞部が生じない積層型誘電素子の製造方法，並びに電極用ペースト材料を提供しようとするものである。

【 0 0 1 6 】

【課題の解決手段】

請求項1の発明は，セラミック層と電極層とを交互に積層して一体焼成してなる積層型誘電素子における上記電極層を構成するための電極用ペースト材料であって，該電極用ペースト材料は，導電物質の出発原料の主成分としてのCuOと，溶剤と，バインダーとを含有すると共に，上記セラミック層を構成する主成分の少なくとも一種よりなる共材を含有することを特徴とする電極用ペースト材料にある。

【 0 0 1 7 】

次に，本発明の作用効果につき説明する。

本発明の電極用ペースト材料は、上記のごとくCuOを主成分とすると共に、上記共材を含有している。そのため、上記電極用ペースト材料中におけるCuO含有量の調整を容易にすることができる。

【0018】

即ち、上記共材を含有させていない場合においても、焼成後に空洞や剥がれが生じない、最適なCuO含有量を有する電極用ペースト材料をえることは可能ではある。しかしながら、共材を含有していない場合には、CuO含有量が最適な状態から少しでもずればたちまち亀裂、空洞あるいは剥離といった不具合を発生させる電極用ペースト材料となってしまう。したがって、CuO含有量の調整が非常に困難である。

【0019】

これに対し、本発明では上記のごとく共材を含有させるので、電極用ペースト材料中におけるCuO含有量の調整を容易に行うことができる。即ち、共材の共存によって、CuO含有量の最適範囲の幅を大幅に広げることができ、CuO含有量の変動による影響を小さくすることができる。

【0020】

そのため、品質に優れた電極用ペースト材料を調整することができ、この電極用ペースト材料を用いれば、亀裂、空洞、あるいは剥離といった上記不具合のない優れた積層型誘電素子を容易に製造することができる。

また、この電極用ペースト材料は、導電物質としてCuを主体とするので、従来の貴金属を電極層に用いた場合よりも安価にすることができる。

【0021】

さらに、上記共材を含有する際の作用を詳説する。

セラミック層形成用のグリーンシート上に上記電極用ペースト材料を塗布し、これを積層して一体焼成する際には、セラミック層及び電極層のそれぞれの焼結と、これらの境界部の焼結という3つの部位での焼結もしくは反応が起こる。このうち、電極・セラミック層境界部の焼結は、Cu電極の材料又はCuの酸化被膜等として存在するCuOもしくはCuOが一部還元されたCu₂Oとセラミック層に含まれる酸化物との共晶点での反応により、最も早く、低温で焼結が進む

と考えられる。そのため、この部位での剥がれは生じにくいと考えられる。

【0022】

よって、電極部とセラミック層それぞれの焼結の進行度合い・収縮度合いが問題となり得る。通常、セラミック層よりも電極部の焼結が早い（速い）ので、電極部の収縮（溶剤、バインダーの気化による空間発生消滅も含めた広義の収縮を意味する。以下同様）がセラミック層の収縮に比べ大きく電極部に空洞が発生しやすくなる。一方、電極用ペースト材料中のCuO含有量を増加させると電極は空洞がなくなり連続に形成できるが、セラミック層に亀裂（空洞）が生じる。この時は電極部の焼結による収縮が小さくなり、セラミック層の収縮率が相対的に大きくなっている。

【0023】

電極用CuO系ペースト材料中のCuO含有量を、適度な特有の含有量とすると、電極・セラミック層双方ともに空洞のない積層品が形成できる。この時、セラミック層の共材を予め電極用CuO系ペースト材料に添加すると、共材を添加しないときに電極・セラミック層双方ともに空洞のない積層品を形成できたCuO含有量でも同様に積層品を形成できるだけでなく、CuO含有量が数wt%多くなっても積層品の形成が可能となる。即ち、共材を添加しないとセラミック層に空洞が生ずるような含有量でも、形成が可能となる。

【0024】

上記の現象は以下のように解釈できる。電極用CuOペースト材料にセラミック層の共材を添加しておくと、電極層とセラミック層それぞれの焼結の進行度合い・収縮度合いがフィットしていれば、電極部内もしくは電極部とセラミック層の境界部に、添加したセラミック層の共材が残ったまま焼結を終え、電極・セラミック層双方ともに空洞のない積層品を形成する。即ち、セラミック層の共材を添加しないときと同量のCuO含有量で積層品を形成できる。

【0025】

上記の場合よりもCuO含有量が数wt%多いペースト材料にセラミック層の共材が添加されていると、セラミック層の共材が添加されていない場合において温度上昇に伴いセラミック層が相対的に収縮度合いが大きくなる時点、もしくは

その周辺の温度域で、電極部内に添加されていたセラミック層の共材がセラミック層に移動して収縮度合いの調整をし、セラミック層での空洞の発生を抑制する。

【 0 0 2 6 】

次に、請求項 6 の発明は、セラミック層と電極層とを交互に積層して一体焼成してなる積層型誘電素子を製造する方法において、セラミック材料をシート状に成形してなるグリーンシートと、導電物質の出発原料の主成分としての CuO と、溶剤と、バインダーとを含有すると共に、上記セラミック材料の主成分の少なくとも一種よりなる共材を含有する電極用ペースト材料とを準備し、複数のグリーンシートの少なくとも一方の面に上記電極用ペースト材料を塗布し、次いで、上記グリーンシートを積層し、その後一体焼成することを特徴とする積層型誘電素子の製造方法にある。

【 0 0 2 7 】

本製造方法において注目すべきことは、CuO を主成分とすると共に共材を含有してなる上記電極用ペースト材料を用いることである。

この電極用ペースト材料を用いることによって、上記のごとく CuO の含有量の調整が非常に容易となる。それ故、電極層とセラミック層等の剥がれがなく、また、電極層及びセラミック層に空洞部がない、優れた積層型誘電素子を容易に得ることができる。

【 0 0 2 8 】

次に、請求項 7 の発明のように、上記電極用ペースト材料の塗布は上記グリーンシートの両面に行い、上記積層においては、上記電極用ペースト材料同士を当接させることもできる。この場合には、上記グリーンシートの積層時に電極用ペースト材料同士を接触させることができ、その後の焼成時に急速な反応を得ることができる。

【 0 0 2 9 】

また、請求項 8 の発明のように、上記電極用ペースト材料同士の間には、導電性を有する金属箔を介在させることもできる。この場合には、上記電極用ペースト材料の成分構成が、焼成後に電極層が消失しやすいような場合であっても、上

記金属箔により導通部分を確実に確保することができる。

【 0 0 3 0 】

次に、請求項 2 又は 9 の発明のように、上記共材は上記セラミック層と略同一成分であることが好ましい。これにより、セラミック層と電極層との密着性をさらに向上させることができる。

【 0 0 3 1 】

また、請求項 3 又は 1 0 の発明のように、上記 CuO の含有量は 3 0 ~ 8 2 . 5 w t % であり、上記共材の含有量は 2 5 w t % 未満であることが好ましい。

さらには、請求項 4 又は 1 1 の発明のように、上記 CuO の含有量は 4 0 ~ 7 7 . 5 w t % であることがより好ましい。

そしてまた、請求項 5 又は 1 2 の発明のように、上記共材の含有量は 1 5 w t % 以下であることがより好ましい。

【 0 0 3 2 】

上記 CuO の含有量が 3 0 w t % 未満の場合には、焼成後の電極層に空洞が生ずるという問題がある。それ故、より好ましくは 4 0 w t % 以上がよい。一方、上記 CuO の含有量が 8 2 . 5 w t % 以上の場合には、セラミック層に亀裂（空洞）が生ずるという問題がある。それ故、より好ましくは 7 7 . 5 w t % 以下がよい。

また、上記共材の含有量が 2 5 w t % 以上の場合には、電極層が途切れ導通しないという問題がある。それ故、より好ましくは 1 5 w t % 以下がよい。

【 0 0 3 3 】

また、請求項 1 3 の発明のように、上記セラミック層は、主に Pb (Zr, Ti) O₃ 系のペロブスカイト構造の酸化物よりなる PZT を採用することができる。この PZT は誘電体として非常に優れた特性を示す。

【 0 0 3 4 】

【発明の実施の形態】

実施形態例 1

本発明の実施形態例にかかる積層型誘電素子の製造方法、並びに電極用ペースト材料につき、図 1 ~ 図 1 2 を用いて説明する。

本例では、まず、表 1 に示すごとく、電極用ペースト材料として、16 種類の試料 1 ～ 16 を準備した。

【0035】

【表 1】

(表 1)		(wt%)	
試料No.	有機ビヒクルと樹脂	CuO 粉	共材
1	31.0	61.0	8.0
2	31.0	65.0	4.0
3	31.0	66.0	3.0
4	31.0	68.0	1.0
5	29.0	67.0	1.0
6	27.0	69.0	4.0
7	36.0	64.0	無し
8	35.0	65.0	無し
9	33.5	66.5	無し
10	31.0	69.0	無し
11	50.0	50.0	無し
12	44.0	50.0	6.0
13	40.0	50.0	10.0
14	19.5	77.5	3.0
15	14.5	82.5	3.0
16	17.5	82.5	無し
17	45.0	40.0	15.0
18	55.0	30.0	15.0
19	35.0	40.0	25.0

【0036】

試料 1 ～ 6 は、いずれも、導電物質の出発原料の主成分としての CuO と、溶剤と、バインダーとを含有すると共に、上記セラミック層を構成する主成分の少なくとも一種よりなる共材を含有してなる。さらに、これらの CuO の含有量は

61～69wt%の範囲内にあり、共材の含有量は8wt%以下である。

試料7～試料10は、共材の添加を行っていないものである。

試料11, 12, 13は、CuOの含有量を50wt%に制限し、かつ、試料11では共材を添加せず、試料12, 13では共材を異なる割合で添加した。

試料14～16は、CuO含有量を高い割合としたものである。

なお、上記試料1～13においては、CuOとして平均粒径が0.5～2 μ mの粉末を用い、試料14～16においては、平均粒径が8 μ mの粉末を用いた。

【0037】

具体的には、エチルセルロースをテルピネオールで溶解してなる有機ビヒクルと樹脂剤（アクリル系樹脂、アラキド樹脂、エドセル系樹脂他）に、CuO粉（平均粒径：0.5～2 μ m又は8 μ m）及びセラミック層の原料よりなる共材を、表1に示すような配合割合で混練することによりCuO含有量の異なるペースト材料を作製した。

【0038】

次に、これらの電極用ペースト材料用い、以下に示す手順で積層型誘電素子を作製した。但し、本例では、積層型誘電素子の断面観察を容易にするため、セラミック層の積層数は3層とした。

まず、セラミック材料をシート状に成形してなるグリーンシートを、ドクターブレード法を用いて作製した。

【0039】

セラミック層の主原料となる酸化鉛、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化ニオブ、炭酸ストロンチウム等の粉末を所望の組成となるように秤量する。また、鉛の蒸発を考慮して、上記混合比組成の化学量論比よりも1～2%リッチになるように調合する。これを混合機にて乾式混合し、その後800～900℃（焼成温度より低温）で仮焼する。

【0040】

次いで、仮焼粉に純水、分散剤を加えてスラリーとし、パールミルにより湿式粉碎する。この粉碎物を乾燥、粉脱脂した後、溶剤、バインダー、可塑剤、分散剤等を加えてボールミルにより混合する。その後、このスラリーを真空装置内で

攪拌機により攪拌しながら真空脱泡、粘度調整をする。

【 0 0 4 1 】

次いで、スラリーをドクターブレード装置により一定厚みのグリーンシートに成形する。

回収したグリーンシートはプレス機で打ち抜くか、切断機により切断し、所定の大きさの矩形体に成形する。

【 0 0 4 2 】

次いで、図 1 に示すごとく、上記各試料 1 ～ 1 6 の電極用ペースト材料 2 を、成形後の 2 枚のグリーンシート 1 1 の一方の表面にスクリーン印刷により成形する。なお、本例では、印刷厚みは $15\mu\text{m}$ とした。同図には、パターン印刷後のグリーンシート 1 1 の一例を示す。

【 0 0 4 3 】

次に、同図に示すごとく、電極用ペースト材料 2 を印刷していないグリーンシート 1 1 を加えて 3 枚のグリーンシート 1 1 を積層する。このとき、電極用ペースト材料 2 が交互に左右の側面に到達するようにした。

そして、この積層品を圧着させた後、所定寸法にカットした。

次に、この積層品を 500°C まで昇温し、5 時間保持するという条件で脱脂した後、メタライズ工程を行った。

【 0 0 4 4 】

メタライズ工程は、比較的低温の還元雰囲気中で、電極用ペースト材料中の CuO を Cu へ還元する工程である。本例では、セラミック材料が少なくとも化学式上鉛を含む酸化物であるため、鉛と銅の共晶点： 326°C 直下で雰囲気調整し還元した。

【 0 0 4 5 】

次に、上記積層品を一体的に焼成する焼成工程を行った。この温度はセラミック層を構成するセラミック材料の種類によって変更しうるが、本例では、 950°C とした。この調整雰囲気は Cu が極力酸化されず、素子部の酸化物が極力還元されない雰囲気に調整した。メタライズ工程に比べると還元性は弱く、また酸素分圧は焼成温度により異なる。本例では 950°C において酸素分圧を 10^{-6}at

m程度に調整した。

なお、製品の種類においては、側面電極や外部電極の配設等を行う。

【0046】

次に、本例では、図2に示すごとく得られた一体焼成された積層品（積層型誘電素子1）を用いて、その断面観察を行った。観察位置は、図2におけるA-A線矢視断面の中央部分である。

観察結果をスケッチした模式図を図3～図12に示す。

【0047】

図3は試料1の観察結果を示す。試料2～6の場合は試料1と同様であるので省略する。同図に示すごとく、試料1～6は、いずれも電極層2，セラミック層11共に空洞や亀裂がなく、また、両者の境界部においても剥離はなく良好な接合状態が得られていた。

ここで考察すると、試料1～4は、表1に示すごとく、CuO粉及び共材の総添加量を69wt%に固定し、共材の添加量を1～8wt%の範囲で変化させたものである。このような広い範囲でCuOと共材の添加割合を変化させても良好である。さらに試料2，5，6は、表1に示すごとく、共材の添加量を4wt%に固定し、CuO粉の含有量を65～69wt%の範囲で変化させたものである。このような広い範囲でCuOの添加割合を変化させても良好である。

【0048】

一方、図4～図7に示すごとく、試料7～10は共材を含有していない場合であるが、この場合には、空洞81や亀裂82等が生じやすくなる。

図5に示すごとく、試料8の場合には、共材を入れなくても良好な積層型誘電素子が得られるが、これと少しでもCuOの含有量が増えれば不具合が生じてしまう。即ち、図4に示す試料7の場合には、CuOの含有量が1wt%減るだけで電極層2に空洞81が生じ、図6に示す試料9の場合にはCuOの含有量が1.5wt%増えるだけでセラミック層に亀裂82が生じてしまう。そして、試料10のようにCuO含有量が4wt%増えると、図7に示すごとく、亀裂82の発生が多くなる。

【0049】

上記試料 1 ～ 6 と試料 7 ～ 1 0 の比較により、共材を含有させる場合には、CuO の含有量変化を 4 w t % 以上とっても良好な状態で積層型誘電素子を得ることができるのに対し、共材を含有しない場合には、わずか 1 w t % の CuO 含有量の変化により悪影響が出てくることがわかる。

【 0 0 5 0 】

次に、試料 1 1 は、CuO 含有量を 5 0 w t % に減らし、共材の添加を無くしたものである。この場合には、図 8 (a) に示すごとく、多くの空洞 8 1 が見られた。これに対し、試料 1 2 は、CuO 含有量を 5 0 w t % で共材を 6 w t % 加えたものである。この場合には、図 8 (b) に示すごとく、共材を加えない場合の電極層 2 よりも厚みが薄くなっており、その結果空洞 8 1 は少なくなった。しかし、試料 1 3 のようにさらに共材の含有量をさらに増加させると、図 9 に示すごとく、電極層 2 が消滅する部分 8 5 も生じた。

この結果より、共材の添加だけでは問題解決できないことが示された。

【 0 0 5 1 】

次に試料 1 4 及び試料 1 5 は、表 1 に示すごとく、共材添加量：3 w t %、有機ビヒクルと樹脂を 1 9 . 5 w t %、CuO 粉 (8 μ m) を 7 7 . 5 w t % として混ぜ合わせたペースト材料と、共材添加量：3 w t %、有機ビヒクルと樹脂を 1 4 . 5 w t %、CuO 粉 (8 μ m) を 8 2 . 5 w t % として混ぜ合わせたものである。

【 0 0 5 2 】

試料 1 4 では、図 1 0 に示すごとく、セラミック層 1 1 に大きな亀裂は見られない。一方、図 1 1 に示すごとく、試料 1 5 では一部亀裂 8 2 が見られる。このことから、試料 1 4 の CuO 含有量が、CuO 含有量の違いによる変化でみられた、電極部での空洞形成からセラミック層での亀裂発生に転じる CuO 含有量の境目付近であると考えられる。しかし、試料 1 4 は電極部が連続でありかつセラミック層に亀裂はないものの、図 1 0 に示すごとく、電極部とセラミック層の境界部で剥離 8 3 が生じている。

【 0 0 5 3 】

また、図 1 2 に示すごとく、共材を添加せずに、有機ビヒクルと樹脂を 1 7 .

5 wt %, CuO 粉 (8 μ m) を 82.5 wt % として混ぜ合わせた, 試料 16 の電極用ペースト材料で作製した場合も, さらに大きな剥離 83 が生じた。

なお, 上記試料 1 ~ 3 との違いは含有される CuO の粒径と調整された CuO 含有量であり, CuO 含有量は電極部の空洞形成及びセラミック層の亀裂発生を防止するために調整されているので, 本実施例に示した作製工程では, 粒径は 8 μ m 未満が好ましい。

【0054】

実施形態例 2

本例では, 実施例 1 の試料 14 の材料 { 共材添加量 : 3 材%, 有機ビヒクルと樹脂を 19.5 wt %, CuO 粉 (8 μ m) を 77.5 wt % として混ぜ合わせたペースト材料 } を用い, 実施形態例 1 の製造工程からメタライズ工程だけをなくした工程で積層型誘電素子を作製した。そして, 実施形態例 1 と同様にその断面を観察した結果を模式図として図 13 に示す。

【0055】

同図より知られるごとく, 電極・セラミック層間の剥離はなく, また, 電極部の空洞もかなり抑制されている。本例の結果から, 製造工程次第で, 粒径の違いにより生ずる剥離の問題は解決できるといえる。

但し, 粒径が電極層の厚みに比べ極めて大きいと電極層を平坦に作製できないことが類推されるため, 粒径の束縛条件としては, 目的の電極層よりもかけ離れて大きくなければよい。

【0056】

また, 試料 14, 15, 16 での剥離は, 電極部とセラミック層との反応開始温度は従来どおり低いものの, 電極材料の比表面積が低下したことにより, セラミック層と電極部の境界面全体での反応の促進が遅くなったためと考えられる。よって剥離回避の方法としては, 焼結挙動が遅いセラミック層と電極材料との境界部は予め接合しやすい状態にしておき, 熱伝導がよく反応が速い電極材料同士 の性質を利用する方法もある。例えば, 電極材料をセラミック層の裏表両面に印刷しておいて積層し, 脱脂・メタライズ・焼成すれば, 積層時に接触するのは, 印刷された電極材料同士となり加熱時に急速に反応する。一方, 電極材料とセラ

ミック層の境界部は印刷時の接触状態を保って脱脂・メタライズ・焼成されるので、比較的接合しやすい。

【0057】

実施形態例 3

本例では、実施形態例 1 において、電極、セラミック層ともに空洞、剥離なく形成することができなかったペースト材料の構成で、印刷を複数回実施することにより、問題（空洞、剥離）を克服した。

ペースト材料の構成は、有機ビヒクルと樹脂：45 wt%，CuO：40 wt%，共材：15 wt%で実施した（試料 17）。

【0058】

実施形態例 1，2 では印刷後，80℃：10 分の乾燥をさせていたのに対し，本例では 80℃：10 分の乾燥後，再度電極用ペースト材料を塗布し 100℃：20 分の乾燥を実施した。以降の工程は実施形態例 1，2 と同じである。

その結果，図 3 の試料 1 と同様に，電極，セラミック層双方ともに空洞や剥離のない積層型誘電素子が得られた。

【0059】

下記の構成の試料 18，19（において，試料 17 と同様に複数回塗布・乾燥したが，電極層での空洞発生もしくは電極層の消失（途切れ：図 9 と同様）はさけることができなかった。

試料 18，

有機ビヒクルと樹脂：55 wt%，CuO：30 wt%，共材：15 wt%，

試料 19

有機ビヒクルと樹脂：35 wt%，CuO：40 wt%，共材：25 wt%，

【0060】

試料 17 に対して試料 18 は，CuO 含有量が 40 wt% に対して 30 wt% と少なくなっている。即ち，CuO 含有量の下限は 30 wt% ないし 40 wt% である。

また試料 17 に対して試料 19 は共材が 15 wt% に対して 25 wt% と多くなっている。すなわち，共材の上限は 15 wt% ないし 25 wt% である。

【0061】

実施形態例 4

本例では、上記実施形態例 1 で示した電極用ペースト材料を用いて作製した圧電アクチュエータ 10 の一例を示す。

この圧電アクチュエータ 10 は、図 14 に示すごとく、圧電層（セラミック層）11 の層間に内部電極層（電極層）21, 22 を交互に正負となるように形成してなる。同図に示すごとく、一方の内部電極層 21 は一方の側面 101 に露出するように配設され、他方の内部電極層 22 は他方の側面 102 に露出するように配設されている。そして、圧電体素子 10 の側面 101, 102 には、露出した内部電極層 21, 22 の端部を導通させるように焼きつけ銀よりなる側面電極 31, 32 をそれぞれ形成した。

側面電極 31, 32 を構成する焼きつけ銀は、後述のごとく Ag ペーストを焼きつけることにより作製した電極で Ag (97%) とガラスフリット成分 (3%) という組成である。

【0062】

上記側面電極 31, 32 上には、外部電極を樹脂銀を用いて接合する（図示略）。外部電極を接合する樹脂銀の組成は、Ag 80%, エポキシ系樹脂 20% である。

また、圧電体素子 10 においては、積層方向の中央部分を駆動部 111, これを挟持するように配置された部分をバッファ部 112, さらにこのバッファ部 112 を挟持するように配置された部分をダミー部 113 とした。

【0063】

ここで、注目すべきことは、上記内部電極層 21, 22 を形成する電極用ペースト材料として、実施形態例 1 の試料 2 を用いた点である。これにより、一体焼成後に得られた圧電アクチュエータ 10 は、セラミック層と電極層とに空洞や亀裂が無く、また両者の間に剥離のない品質の優れたものとなった。

ただし、上記の側面電極材料は Ag に限らず、Cu, Pt, Ni, Pd いずれか 1 つを含めばよい。

【0064】

なお、本例では、圧電アクチュエータを示したが、積層型セラミックコンデンサにおいても、上記の優れた電極用ペースト材料を用いて高い品質の製品を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施形態例 1 における、積層型誘電素子の製造工程を示す説明図。

【図 2】

実施形態例 1 における、積層型誘電素子を示す斜視図。

【図 3】

実施形態例 1 における、試料 1 の断面観察結果を示す説明図。

【図 4】

実施形態例 1 における、試料 7 の断面観察結果を示す説明図。

【図 5】

実施形態例 1 における、試料 8 の断面観察結果を示す説明図。

【図 6】

実施形態例 1 における、試料 9 の断面観察結果を示す説明図。

【図 7】

実施形態例 1 における、試料 1 0 の断面観察結果を示す説明図。

【図 8】

実施形態例 1 における、(a) 試料 1 1, (b) 試料 1 2 の断面観察結果を示す説明図。

【図 9】

実施形態例 1 における、試料 1 3 の断面観察結果を示す説明図。

【図 1 0】

実施形態例 1 における、試料 1 4 の断面観察結果を示す説明図。

【図 1 1】

実施形態例 1 における、試料 1 5 の断面観察結果を示す説明図。

【図 1 2】

実施形態例 1 における、試料 1 6 の断面観察結果を示す説明図。

【図 1 3】

実施形態例 2 における、試料 1 4 の断面観察結果を示す説明図。

【図 1 4】

実施形態例 3 における、圧電アクチュエータを示す斜視図。

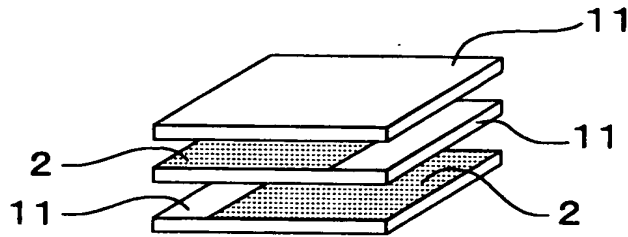
【符号の説明】

- 1 . . . 積層型誘電素子,
- 1 0 . . . 圧電アクチュエータ,
- 1 1 . . . セラミック層 (圧電層),
- 2 . . . 電極層,
- 2 1, 2 2 . . . 内部電極 (電極層),
- 8 1 . . . 空洞,
- 8 2 . . . 亀裂,
- 8 3 . . . 剥離,
- 8 5 . . . 電極層消滅部分,

【書類名】 図面

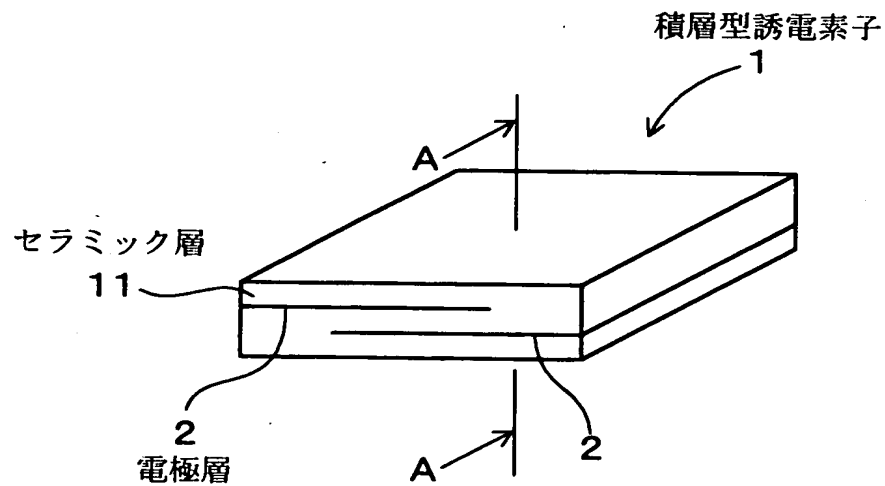
【図 1】

(図 1)



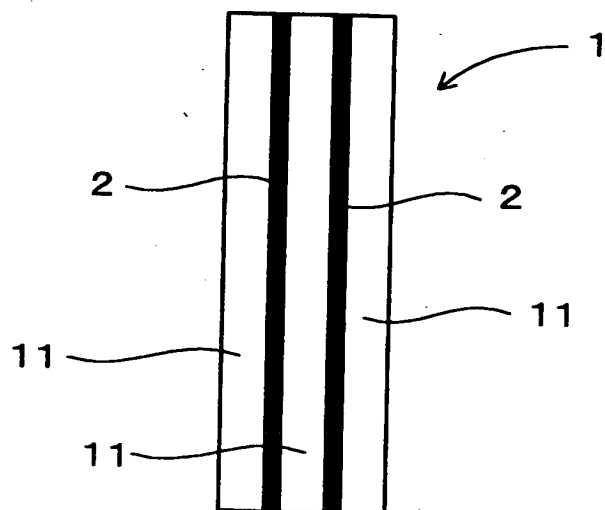
【図 2】

(図 2)



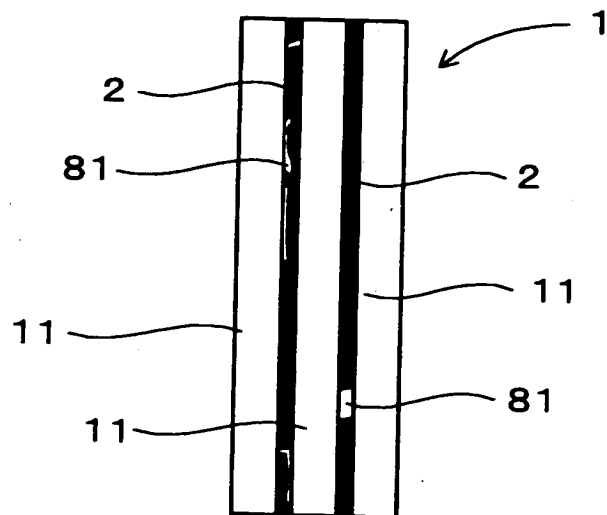
【図3】

(図3)



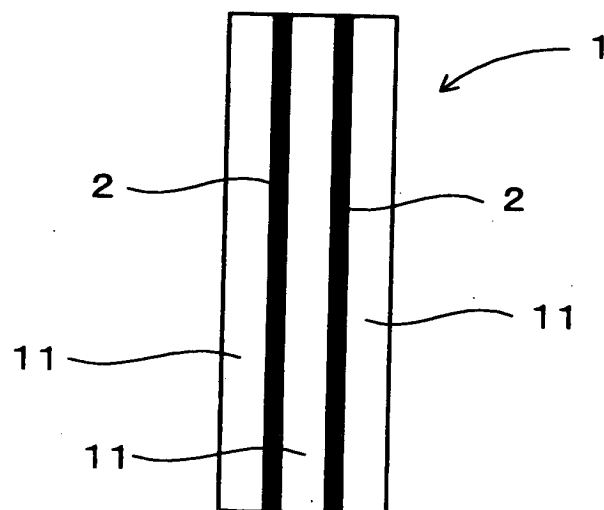
【図4】

(図4)



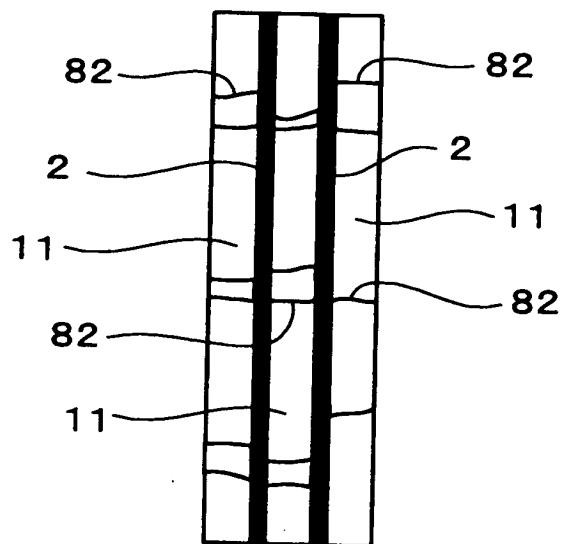
【図 5】

(図 5)



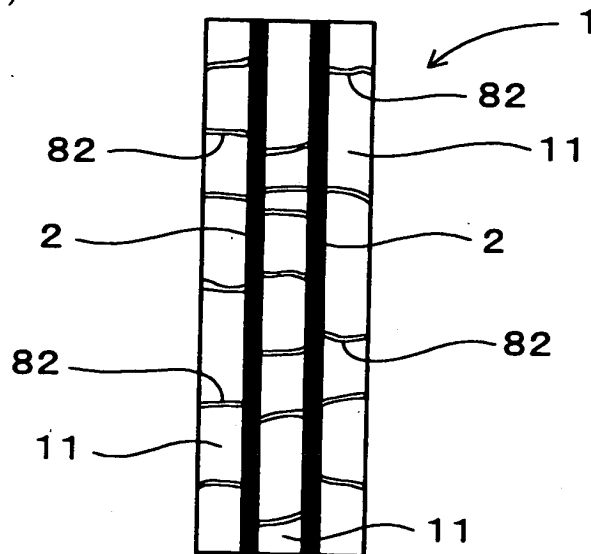
【図 6】

(図 6)



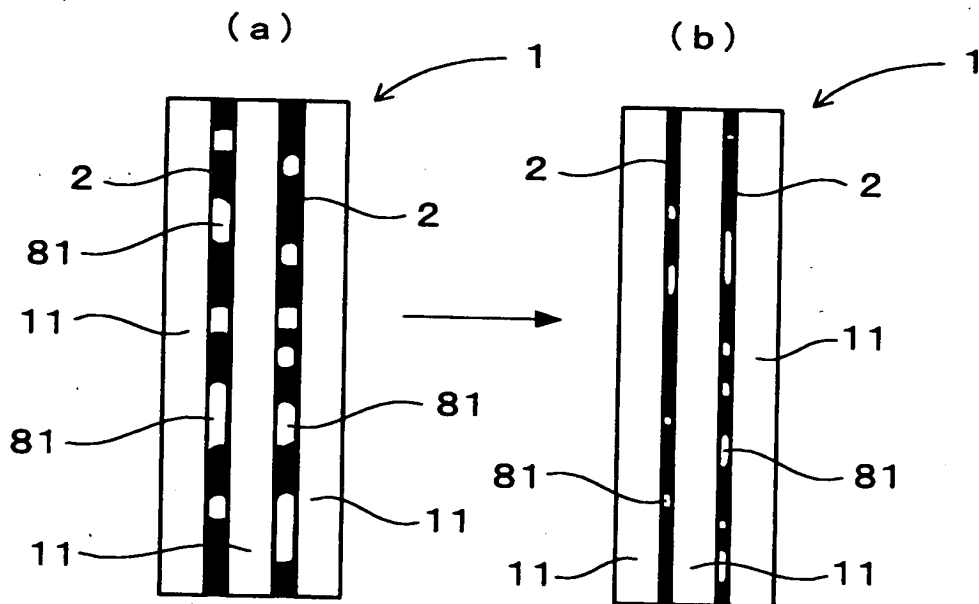
【図 7】

(図 7)



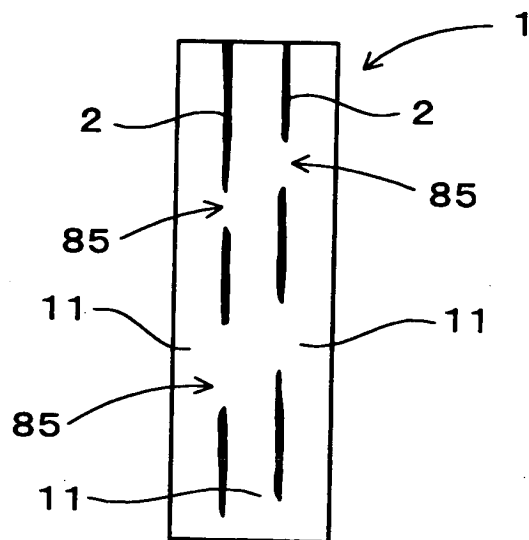
【図 8】

(図 8)



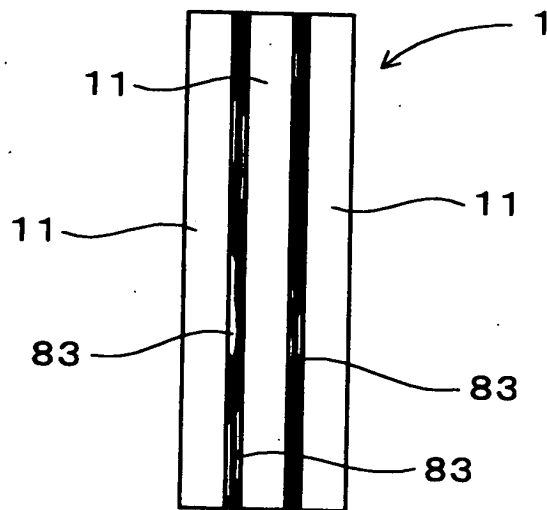
【図9】

(図9)



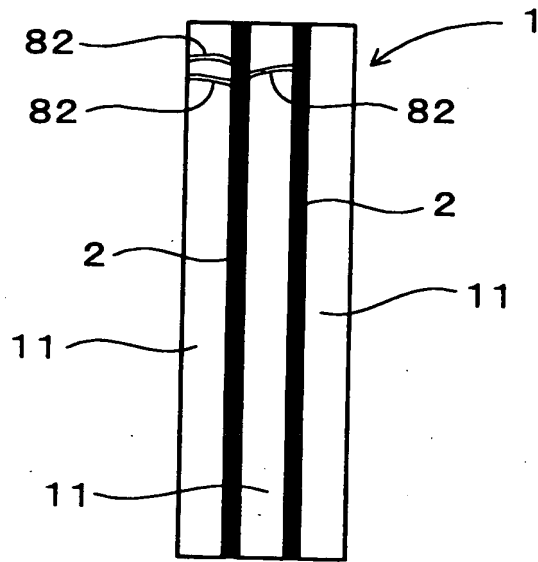
【図10】

(図10)



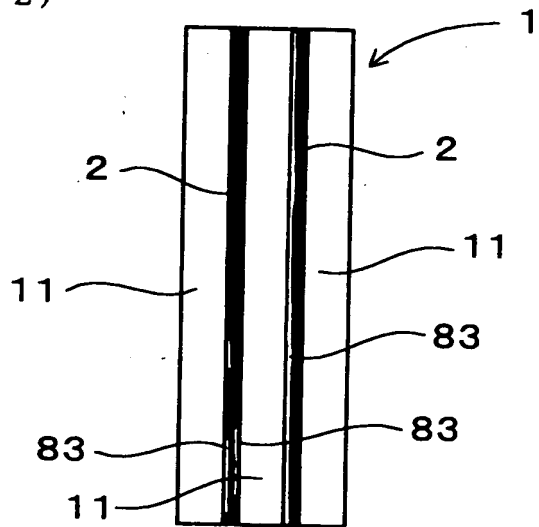
【図 1 1】

(図 1 1)



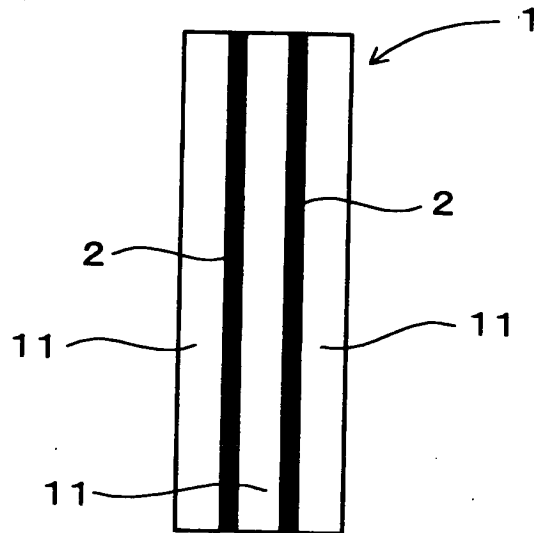
【図 1 2】

(図 1 2)



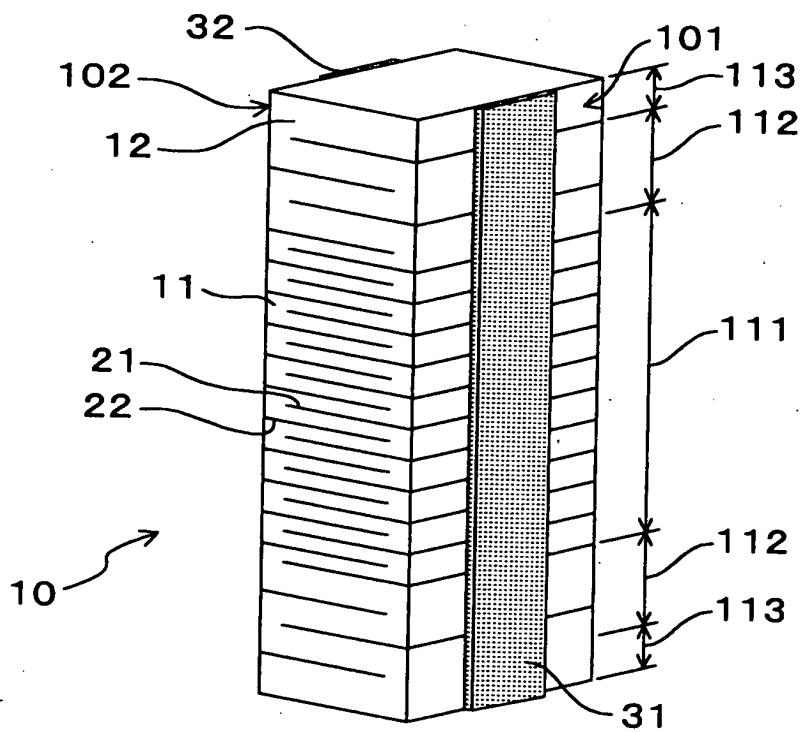
【図13】

(図13)



【図14】

(図14)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電極層とセラミック層等の剥がれが生じず、また、電極層及びセラミック層に空洞部が生じない積層型誘電素子の製造方法、並びに電極用ペースト材料を提供すること。

【解決手段】 セラミック層 1 1 と電極層 2 とを交互に積層して一体焼成してなる積層型誘電素子 1 における電極層 2 を構成するための電極用ペースト材料である。電極用ペースト材料は、導電物質の出発原料の主成分としての CuO と、溶剤と、バインダーとを含有すると共に、セラミック層 1 1 を構成する主成分の少なくとも一種よりなる共材を含有してなる。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004260]

1. 変更年月日	1996年10月 8日
[変更理由]	名称変更
住 所	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
氏 名	株式会社デンソー

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004695]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地
氏 名 株式会社日本自動車部品総合研究所